

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-37617

(43) 公開日 平成7年(1995)2月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40	Z			
4/02	C			
4/58				

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-178673

(22) 出願日 平成5年(1993)7月20日

(71) 出願人 000001203

新神戸電機株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(71) 出願人 592197418

株式会社田中化学研究所

福井県福井市白方町45字砂浜割5番10

(72) 発明者 中井 賢治

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社内

戸電機株式会社内

(72) 発明者 東本 晃二

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社内

戸電機株式会社内

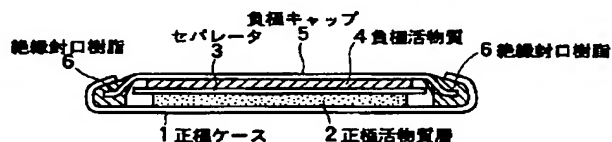
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電池

(57) 【要約】

【目的】 リチウム電池を高エネルギー密度化する。

【構成】 リチウム電池の正極活物質を、化学式が $Li_w M_x O_y X_z$ (M は Co 又は Ni 又は Mn 又は V 又は Fe 又は Ti 、 X は少なくとも1種以上のハロゲン元素、 $0.2 \leq w \leq 2.5$ 、 $0.8 \leq x \leq 1.25$ 、 $1 \leq y \leq 2$ 、 $0 < z \leq 1$) で表されるものとした。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムあるいはリチウム合金あるいはリチウムイオンを電気化学的に収容、放出が可能なリチウムイオン保持体からなる負極活物質を用い、リチウムイオン伝導が可能な固体状あるいは液体状の電解質を用いるリチウム電池であって、

正極活物質は、化学式が $Li_w M_x O_y X_z$ (M は Co 又は Ni 又は Mn 又は V 又は Fe 又は Ti 、 X は少なくとも 1 種以上のハロゲン元素、 $0.2 \leq w \leq 2.5$ 、 $0.8 \leq x \leq 1.25$ 、 $1 \leq y \leq 2$ 、 $0 < z \leq 1$) で表されるものである、ことを特徴とするリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、エネルギー密度の大きなリチウム電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、負極活物質にリチウムを用いたリチウム電池は、高いエネルギーを有することから、数々の方面でその二次電池化が試みられてきた。負極活物質に純金属リチウムを用いた場合、充放電の繰り返しのに伴う負極リチウムの針状析出、いわゆるデンドライトの生成が問題となっている。即ち、針状析出したリチウムがセパレータを突き破り正極に到達することによって電池内部での短絡が起こり、電池性能が著しく低下する性能面と、内部短絡によって過大な電流が流れ、温度の異常上昇で有機電解液の揮発が起こり、電池内圧上昇が最悪の場合、破裂、爆発を引き起こすと言った安全性の面で問題となっている。特に安全性の面では、電池の破裂後は化学的に活性で反応性の高い金属リチウムが空気中の水分と反応し、 $Li + H_2O \rightarrow LiOH + 1/2 H_2$ によって水素ガスと反応熱がさらに安全性を低下させる。

【0003】 このようなデンドライトによる問題を解決するために、一応の対策として負極に $Li-Al$ 合金などのリチウム合金や充放電に伴い、リチウムイオンの収容、放出が可能なリチウムイオン保持体、例えばリチウムグラファイトインターカレート化合物が負極に用いられている。しかし、このような場合、負極の放電および充電時の過電圧が大きく、特にリチウムグラファイトインターカレート化合物は、放電又は充電の進行に伴う電位変化が大きく、放電作動電圧が低下すること、充電終止電圧を高く設定しなければならないことがデメリットとなる。放電作動電圧が低下すると、高エネルギーであるリチウム電池の特長がスポイルされる。

【0004】 そこで、正極活物質に電位が高く、充放電時の電位平坦性に優れた活物質、いわゆる 4V 級リチウム電池の活物質が登場し、実用化されている。一般に 4V 級リチウム電池の正極活物質には、 $LiCoO_2$ や $LiNiO_2$ 等がある。近年の電子デバイスの発展に伴って、その電子デバイスの電源となる電池に対する高エネルギー密度化が強く要望されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、高エネルギー密度化を可能とする正極活物質を備えたリチウム電池を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために本発明は、リチウムあるいはリチウム合金あるいはリチウムイオンを電気化学的に収容、放出が可能なリチウムイオン保持体からなる負極活物質を用い、リチウムイオン伝導が可能な固体状あるいは液体状の電解質を用いるリチウム電池であって、正極活物質は、化学式が $Li_w M_x O_y X_z$ (M は Co 又は Ni 又は Mn 又は V 又は Fe 又は Ti 、 X は少なくとも 1 種以上のハロゲン元素、 $0.2 \leq w \leq 2.5$ 、 $0.8 \leq x \leq 1.25$ 、 $1 \leq y \leq 2$ 、 $0 < z \leq 1$) で表されるものである、ことを特徴とする。

【0007】 ここで、各パラメータの数値範囲の設定理由について説明する。 $0.2 \leq w \leq 2.5$ としたのは、充電することによって正極活物質から Li^+ が脱離し、即ち w が小さくなるが、満充電によっても充電で脱離しきれない Li^+ があり、それが w の値にして 0.2 に相当する。逆に放電によって Li^+ が正極活物質に収容され、即ち w が大きくなるが、 w が大きくなって 2.5 を越えると充放電可逆性が著しく低下するからである。 $0.8 \leq x \leq 1.25$ としたのは、金属 M が充放電に伴い価数変化をし、その充放電可逆性を維持する範囲に制限しているからである。 $1 \leq y \leq 2$ 、 $0 < z \leq 1$ としたのは、 z が 1 を上回るとハロゲン元素の Li との強い反応性により、充放電可逆性が低下してしまうためである。

【0008】

【作用】 本発明のリチウム電池は、正極活物質に少なくとも 1 種以上のハロゲン元素が含有されていることにより、電池電圧および放電作動電圧が高くなるように作用する。とりわけハロゲン元素としてフッ素が含まれている場合は、その作用が強い。

【0009】

【実施例】 以下に本発明の実施例を説明する。図 1 は本発明を実施したリチウム電池の断面図である。1 は集電体を兼ねた正極ケース、2 は正極活物質層で、本実施例では正極活物質として含リチウムコバルトフッ化酸化物（以下「 $Li_w Co_x O_y F_z$ 」という）を用い、これと導電助剤であるアセチレンブラック（以下「AB」という）とポリテトラフルオロエチレン樹脂（以下「PTFE」という）との混練物成形体に電解液が含浸されているものである。3 はポリエチレン微多孔膜からなるセパレータ、4 は負極活物質で金属リチウムを用いた。5 は集電体を兼ねた負極キャップ、6 は絶縁封口樹脂である。

【0010】 次に、電池の組立手順について述べる。正極活物質 $Li_w Co_x O_y F_z$ と導電助剤 AB とを十分均質

になるように混合し、そこへ PTFE を投入し、よく混練する。配合比は、 $\text{Li}_w\text{Co}_x\text{O}_y\text{F}_z$: AB : PTFE = 80 : 15 : 5 (重量比) とし、この混練物をシート状に圧延し、ディスク状に切り出した物、即ち正極活物質層 2 を正極ケース 1 に配置する。正極活物質層 2 中の $\text{Li}_w\text{Co}_x\text{O}_y\text{F}_z$ 量は 200 mg とした。正極活物質層 2 の周囲に絶縁封口樹脂 6 を配置する。次に正極活物質層 2 に電解液としての 1 mol/dm^3 の LiClO_4 を溶解したプロピレンカーボネートと 1, 2-ジメトキシエタンの混合溶液 (混合体積比 1 : 1) を 0.1 ml を滴下し、その上からセパレータ 3 を配置し、さらにその上から上記電解液を 0.1 ml 滴下する。一方、厚さ 0.1 mm の金属リチウムを負極活物質 4 として正極活物質層 2 と同様ディスク状に切断し、負極キャップ 5 に圧着したものを、正極ケース 1 の上にかぶせ、絶縁封口樹脂 6 の部分で正極ケース 1 をかして電池が組立てられる。

【0011】次に、正極活物質層 2 中の $\text{Li}_w\text{Co}_x\text{O}_y\text{F}_z$ の調製方法を説明する。炭酸リチウムあるいは硝酸リチウムと、炭酸コバルトあるいは硝酸コバルトとを $\text{Li} : \text{Co}$ のモル比が 1 : 1 となるように混合された固体-固体反応による熱分解生成物を得る。この生成物を、フッ素化剤として NF_3 ガスを用い、10 torr の圧力で 100℃、1 時間保持し、フッ素化処理を施した。このようにして得られた $\text{Li}_w\text{Co}_x\text{O}_y\text{F}_z$ の X 線回折分析結果を図 2 に示す。ASTM カード 16-427 (LiCoO_2) とのマッチングの結果、 LiCoO_2 の単一相であることが確認された。従って、フッ素化処理を行っても、結晶構造の基本骨格は崩れることなく、O 原子と F 原子とが置換されているといえる。

【0012】また、その $\text{Li}_w\text{Co}_x\text{O}_y\text{F}_z$ の X 線光電子分光分析 (XPS) 結果を図 3~図 5 に示す。フッ素化処理を行うことにより、F 1s のピークが増大し、Co 2p、O 1s のピークに変化がないことから、各元素の結合を変えることなくフッ素化反応が進行したことがわかる。更に、その試料 $\text{Li}_w\text{Co}_x\text{O}_y\text{F}_z$ をエッチングすることにより、F 1s のピークが小さくなっていくことも認められており、フッ素化は試料粒子表面層の方がより多く進行しているものと考えられる。この $\text{Li}_w\text{Co}_x\text{O}_y\text{F}_z$ の SEM 観察の結果からは、フッ素化処理前後で試料表面形態に変化が認められなかった。フッ素化処理後の化学分析値からその組成はほぼ $\text{LiCoO}_2\text{F}_{0.0001}$ であることがわかった。

【0013】このようにして得られた $\text{LiCoO}_2\text{F}_{0.0001}$ を正極活物質に用いた本発明のリチウム電池 (以下「本発明品」という) と、従来の正極活物質を用いたリチウム電池 (以下「従来品」という) とを比較するために電池の基本的な放電、充電テストを行った。ここで、従来の正極活物質とは、炭酸リチウムあるいは硝

酸リチウムと、炭酸コバルトあるいは硝酸コバルトとをモル比で $\text{Li} : \text{Co} = 1 : 1$ となるように混合したものの固体-固体反応による熱分解生成物で、フッ素化処理を行っていない正極活物質のことである。

【0014】図 6 に本発明品と従来品の初充電後の放電特性を示す。放電電流値は、両者の差がわかりやすいようにやや高めめの電流値 5 mA とした。終止電圧 2.5 V、テスト温度 25℃ とした。図 6 の横軸は、正極活物質 1 g あたりの放電容量即ち、比容量で示してある。図 6 からわかることは、本発明品は、従来品に比べて放電作動電圧 (放電電圧の平坦部) が約 30 mV 上昇していることであり、これは本発明品の正極活物質がフッ素化されることにより、O 原子が F 原子に置換、又は NF_3 の吸着、フッ素の結晶格子内への進入などが起こっているために、F 原子による正極還元電位が高くなったものと考えられる。尚、本発明品を数十回繰り返し充放電を行ったが、特に大きな容量低下を起こさず、安定に充放電容量が推移した。

【0015】

【発明の効果】本発明によれば、リチウム電池の正極活物質を、化学式が $\text{Li}_w\text{M}_x\text{O}_y\text{X}_z$ (M は Co 又は Ni 又は Mn 又は V 又は Fe 又は Ti、X は少なくとも 1 種以上のハロゲン元素、 $0.2 \leq w \leq 2.5$ 、 $0.8 \leq x \leq 1.25$ 、 $1 \leq y \leq 2$ 、 $0 < z \leq 1$) で表されるものであるとしたことにより、リチウム電池を高電圧、高エネルギー密度化することができる点で優れている。

【0016】また、本発明は、正極活物質粒子形状を問わず、リチウム二次電池のほかリチウム一次電池にも適用することができ、さらに、電解質は電解液に限らず、固体電解質を用いた電池系でも効果が優れている。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例におけるリチウム電池の断面図である。

【図 2】本発明の実施例で使用した正極活物質 $\text{Li}_w\text{M}_x\text{O}_y\text{X}_z$ の X 線回折図である。

【図 3】本発明の実施例で使用した正極活物質 $\text{Li}_w\text{M}_x\text{O}_y\text{X}_z$ の X 線光電子分光分析結果 F 1s を示す図である。

【図 4】本発明の実施例で使用した正極活物質 $\text{Li}_w\text{M}_x\text{O}_y\text{X}_z$ の X 線光電子分光分析結果 Co 2p を示す図である。

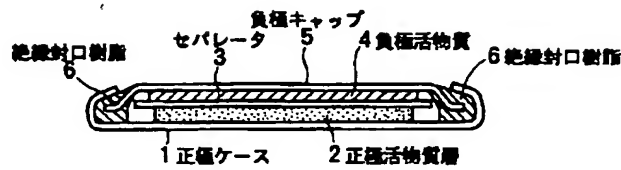
【図 5】本発明の実施例で使用した正極活物質 $\text{Li}_w\text{M}_x\text{O}_y\text{X}_z$ の X 線光電子分光分析結果 O 1s を示す図である。

【図 6】本発明品と従来品の放電特性を示す図である。

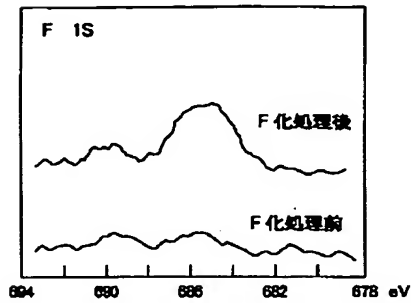
【符号の説明】

1 は正極ケース、2 は正極活物質層、3 はセパレータ、4 は負極活物質、5 は負極キャップ、6 は絶縁封口樹脂

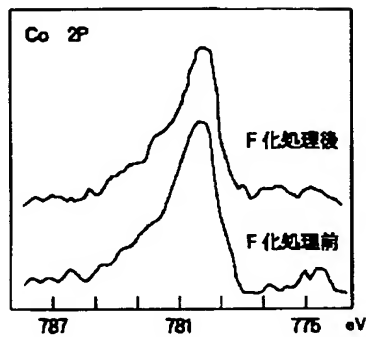
【図 1】



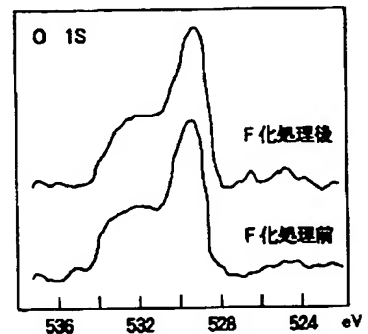
【図 3】



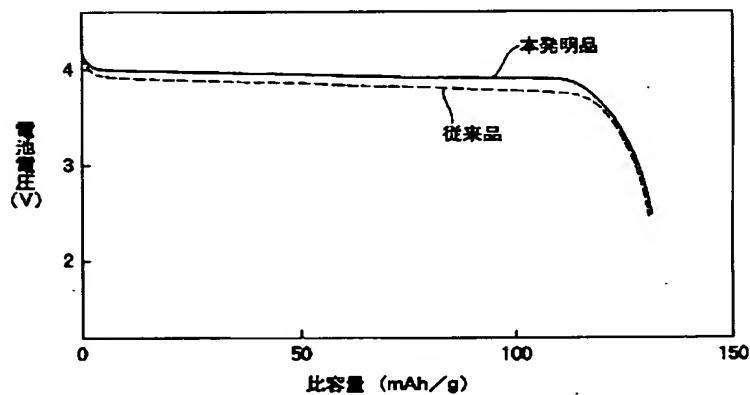
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 弘中 健介
東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号 新神
戸電機株式会社内

(72)発明者 早川 他▲く▼美
東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号 新神
戸電機株式会社内

(72)発明者 小牧 昭夫
東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号 新神
戸電機株式会社内

(72)発明者 高島 正之
福井県福井市経田一丁目 105 番 2 号

(72)発明者 米沢 晋
福井県福井市乾徳 3 丁目 8 番 25 号

(72)発明者 田中 保
福井県福井市白方町45字砂浜割 5 番10 株
式会社田中化学研究所内

(72)発明者 岡田 哲郎
福井県福井市白方町45字砂浜割 5 番10 株
式会社田中化学研究所内

(72)発明者 飯田 豊志
福井県福井市白方町45字砂浜割 5 番10 株
式会社田中化学研究所内

(72)発明者 川崎 由利
福井県福井市白方町45字砂浜割 5 番10 株
式会社田中化学研究所内